## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-230158

(43)Date of publication of application: 24.08.2001

(51)Int.CI.

H01G 9/058

(21)Application number: 2000-036760

(22)Date of filing:

15.02.2000

(71)Applicant: NGK INSULATORS LTD

(72)Inventor: ONO TADASHI

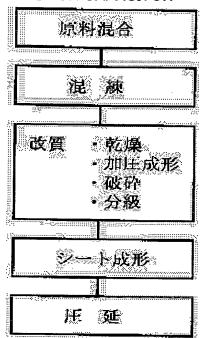
NAKAGAWA TOSHIHIKO KATSUKAWA HIROYUKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING POLARIZABLE ELECTRODE FOR CAPACITOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a polarizable electrode for a capacitor. which can increase the capacitance of a capacitor, because the density of fine carbon powder contained in the electrode can be increased.

SOLUTION: In this method, the polarizable electrode for capacitor is manufactured by kneading a raw material prepared by mixing the fine carbon powder, a conductive auxiliary, and binder with each other and forming a sheet-like molded body by pressing a kneaded material with rolls. The kneaded material is obtained by crushing and classifying a primary kneaded material obtained by kneading the raw material after drying and press-molding the primary kneaded material.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## " 全項目

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
- (12)【公報種別】公開特許公報(A)
- (11)【公開番号】特開2001-230158(P2001-230158A)
- (43)【公開日】平成13年8月24日(2001.8.24)
- (54)【発明の名称】キャパシタ用分極性電極の製造方法
- (51)【国際特許分類第7版】

H01G 9/058

#### [FI]

H01G 9/00 301 A

### 【審査請求】未請求

【請求項の数】10

【出願形態】OL

#### 【全頁数】5

(21)【出願番号】特願2000-36760(P2000-36760)

(22)【出願日】平成12年2月15日(2000. 2. 15)

(71)【出願人】

【識別番号】000004064

【氏名又は名称】日本碍子株式会社

【住所又は居所】愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)【発明者】

【氏名】大野 正

【住所又は居所】愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内(72)【発明者】

【氏名】中川 敏彦

【住所又は居所】愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 (72)【発明者】

【氏名】勝川 裕幸

【住所又は居所】愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内(74)【代理人】

【識別番号】100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】渡邉 一平

#### (57)【要約】

【課題】分極性電極中における炭素微粉の密度を向上させることができるため、キャパシタの高容量化に寄与することができるキャパシタ用分極性電極の製造方法を提供する。 【解決手段】炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる原料を混合、混練して混練物とした後、この混練物をロールプレスで所定の厚さのシート状成形体とすることによりキャパシタ用分極性電極を製造する方法である。混練物は、原料を混合、混練した一次混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる原料を混合、混練して混練物とした後、この混練物をロールプレスで所定の厚さのシート状成形体とすることによりキャパシタ用分極性電

極を製造する方法であって、前記混練物が、前記原料を混合、混練した一次混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られたものであることを特徴とするキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項2】 混練物が、シート状成形体密度の70%以上に嵩密度を高めたものである請求項1に 記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項3】加圧成形が、ロールプレス、一軸プレス、ラバープレス等による成形である請求項1又は2に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項4】加圧成形時の成形圧力が、線圧力50~5000kg/cmである請求項1~3のいずれか1項に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項5】加圧成形時の成形圧力が、面圧力300~10000kg/cm2である請求項1~3のいずれか1項に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項6】炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる原料を混合、混練して混練物とした後、この混練物をロールプレスで所定の厚さのシート状成形体とすることによりキャパシタ用分極性電極を製造する方法であって、前記混練物に、前記原料を混合、混練した一次混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られた改質原料を、10~70重量%混合することを特徴とするキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項7】改質原料が、シート状成形体密度の70%以上に嵩密度を高めたものである請求項6に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項8】加圧成形が、ロールプレス、一軸プレス、ラバープレス等による成形である請求項6又は7に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項9】加圧成形時の成形圧力が、線圧力50~5000kg/cmである請求項6~8のいずれか1項に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項10】加圧成形時の成形圧力が、面圧力300~10000kg/cm<sup>2</sup>である請求項6~8のいずれか1項に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、キャパシタ用分極性電極の製造方法に関する。 【0002】

【従来の技術】現在、電気二重層コンデンサ、換言すればキャパシタはそのシート状の形状から各種の分野において、その用途開発が活発に行われている。特に、環境問題及び資源問題から自動車による化石燃料の使用量の大幅な削減が求められており、かかる削減の方策の一つとして、化石燃料と電気との併用により化石燃料の使用量を低減できるいわゆるハイブリットカーが注目を浴びている。この分野においては、高出力密度型のキャパシタのより一層の高出力密度化が求められてる。一方、パソコンや各種電気機器のいわゆるバックアップ電源としての使用も増大している。この分野においては、高エネルギー密度型のキャパシタが使用されているが、より一層の高エネルギー密度化が求められている。

【0003】 このため、キャパシタに用いる分極性電極は、分極性電極中における炭素微粉の密度を向上させることが必要不可欠である。

【0004】 現在、キャパシタ用分極性電極の製造方法としては、乾式で混合及び混練した原料を並行ロール間に供給することにより薄シート状の分極性電極を製造する方法(特開平4-67610号公報参照)や電極液(活性炭スラリー)を集電体に塗布後、乾燥させた電極体シート(分極性電極が塗布された集電体)を並行ロール間で加圧する方法(特開平10-270296号公報参照)が知られている。

【0005】 しかしながら、これらの方法においては、分極性電極中における炭素微粉の密度を十分に向上させることが困難であった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、分極性電極中における炭素微粉の密度を向上させることができるため、キャパシタの高容量化に寄与することができるキャパシタ用分極性電極の製造方法を提供するものである。

# <sup>\*</sup> [0007]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる原料を混合、混練して混練物とした後、この混練物をロールプレスで所定の厚さのシート状成形体とすることによりキャパシタ用分極性電極を製造する方法であって、前記混練物が、前記原料を混合、混練した一次混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られたものであることを特徴とするキャパシタ用分極性電極の製造方法が提供される。

【0008】また、本発明によれば、炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる原料を混合、混練して混練物とした後、この混練物をロールプレスで所定の厚さのシート状成形体とすることによりキャパシタ用分極性電極を製造する方法であって、前記混練物に、前記原料を混合、混練した一次混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られた改質原料を、10~70重量%混合することを特徴とするキャパシタ用分極性電極の製造方法が提供される。

【0009】 このとき、本発明では、混練物又は改質原料が、シート状成形体密度の70%以上に嵩密度を高めたものであることが好ましい。

【0010】 尚、本発明では、加圧成形が、ロールプレス、一軸プレス、ラバープレス等による成形であることが好ましい。また、本発明では、加圧成形時の成形圧力が、線圧力 $50\sim5000 kg/cm^2$ であることが好ましい。 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の分極性電極の製造方法は、炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる原料を混合、混練して混練物とした後、この混練物をロールプレスで所定の厚さのシート状成形体とすることによりキャパシタ用分極性電極を製造する方法であって、原料を混合、混練した一次混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られたものである。これにより、上記分極性電極中における炭素微粉の密度を向上させることができるため、キャパシタの高容量化に寄与することができる。

【0012】ここで、本発明の分極性電極の製造方法の主な特徴は、混練物を乾燥、加圧成形した後、破砕、分級することにより得られた改質原料を用いたことにある。これにより、嵩密度が小さく、見掛け体積が10cm³以下の小片群からなる乾燥した混練物を、嵩密度の大きい原料に改質することができるため、ロールプレスでシート状成形体を成形する場合、ロールで圧延されることで原料間の結着が生じやすくなり、まとまりのあるシート状成形体を連続且つ安定的に得ることができるとともに、シート状成形体の密度を向上させることができる。例えば、出発原料が同じ場合、混練物からロールプレスで得られたシート状成形体Aの密度は、0.70g/cm³であるが、改質原料からロールプレスで得られたシート状成形体Bの密度は、0.75g/cm³であった。これらをキャパシタ用分極性電極として用いた場合、シート状成形体Aと比較して、シート状成形体Bを用いることにより、キャパシタの容量を10%程度向上させることが可能である。

【0013】また、本発明の分極性電極の製造方法は、改質工程を経た原料(改質原料)を改質工程を経ていない混練物に10~70重量%混合してロールプレス成形することでシート状成形体の密度を向上することもできる。上記混合割合が10重量%未満では、効果が極めて少ない。改質工程を経た原料(改質原料)は、破砕、成形工程を経る過程で、繊維状バインダーが繰り返し切断、延伸されるため、シート状成形体の強度が弱くなる。従って、改質工程を経た原料の混合割合が70重量%を超過する場合、シート状成形体の強度が弱くなるため好ましくない。

【0014】本発明で用いる加圧成形は、ロールプレス、一軸プレス、ラバープレス等による成形であることが好ましく、図3に示すロールプレスによる成形であることがより好ましい。これは、ロールプレスは他の加圧成形法、例えば一軸プレスに比べて連続かつ安定的に原料の嵩密度を高めることができるからである。図示したロールプレス装置は、2本のロールが横に並んだ構成で、上部からロール間に原料を投入するが、2本のロールを縦に並べて横から原料を投入する構成でも良い。この場合、ベルトコンベアー等で材料を送り込むか、または原料をルミラーフィルム等の基材上に載せて、フィルムと一緒にロール間に送り込むこともできる。また、使用するロールは中央の部分にシート状成形体と同じ幅の凹部を設けて、原料が逃げない形状にすることにより、効率的に密度向上を図ることもできる。ロール表面は鏡面状でも十分に使用できるが、原料をロール間に効率良く送り込むためにはロール表面を荒らすことが好ましい。

【0015】尚、加圧成形時の成形圧力は、線圧力50~5000kg/cm、あるいは面圧力300~10000kg/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。これにより、本発明で用いる混練物又は改質原料は、シート状成形体密度の70%以上に嵩密度を高めることができる。

【0016】本発明で用いる混練物は、炭素微粉100重量部に対して、導電性助剤3~20重量部とからなる混合物が好適に使用される。これは、導電性助剤が3重量部未満である場合、内部抵抗が大きくなり、出力密度が低減してしまうからである。一方、導電性助剤が20重量部を超過する場合、内部抵抗がほとんど低減することがなく、逆に単位体積中に占める炭素微粉の混合割合が減少するため、エネルギー密度が低下してしまう。

【0017】尚、本発明で用いる炭素微粉は、電解液中に存在するアニオン、カチオンを吸着して電気二重層を形成し、蓄電のために作用する。また、本発明で用いる導電性助剤は、炭素微粉同士および炭素微粉と集電体との電気伝導性を向上させる。従って、炭素微粉の混合割合は、分極性電極における単位面積当たりのエネルギー密度向上において重要な役割を果たし、導電性助剤の混合割合は、内部抵抗に影響し、出力密度向上に寄与する。このため、導電性助剤の混合割合は、分極性電極の使用目的に応じて調整すべきである。例えば、電力貯蔵用のような高エネルギー密度用としては、導電性助剤の混合割合は、炭素微粉100重量部に対して、3~10重量部であり、電気自動車用のような高出力密度用としては、炭素微粉100重量部に対して、8~20重量部であることが好ましい。

【0018】 本発明で用いるバインダーは、フッ素樹脂であることが好ましく、例えば、特公平7-44 127号公報に記載のものが好適に使用できる。即ち、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフロロアルキレンビニールエーテル共重合体等が挙げられる。特に、テトラフルオロエチレンが化学的に安定なことから好適に使用される。

【0019】 このとき、上記フッ素樹脂の混合割合は、炭素微粉100重量部に対して3~15重量部(より好ましくは5~10重量部)であることが好ましい。これは、フッ素樹脂が3重量部未満である場合、引張強度が150kPa以上のシート状成形体を得ることができないからである。一方、フッ素樹脂が15重量部を超過する場合、内部抵抗が増大するだけでなく、相対的に炭素微粉が単位面積当たりに占める割合が低下してしまうからである。

【0020】次に、本発明の分極性電極の製造方法を図面に基づいて詳細に説明する。<u>図1</u>は、本発明の分極性電極の製造方法の一例を示すフローチャートである。<u>図1</u>に示すように、先ず、所定量の炭素微粉100重量部に対して、導電性助剤3~20重量部を添加して調整した炭素粉末とフッ素樹脂からなるバインダーとが均一に分散するように混合する(原料混合工程)。このとき、フッ素樹脂の繊維化を抑制するため、フッ素樹脂の転移温度以下(PTFEの場合、19℃以下)で混合することが好ましい。

【0021】原料混合工程で得られた混合物は、例えば、図2に示す混練装置(加圧ニーダー)を用いて、20~120℃に加熱しつつ、且つせん断力を加えながら十分に混練される(混練工程)。これにより、バインダーであるフッ素樹脂が微細繊維状となり、互いに結着し、嵩密度の小さい、見掛け体積が0.01~10cm³程度の小片群からなる混練物が得られる。尚、混練温度は、フッ素樹脂が十分な流動性を示す温度であればよく、高くても120℃程度で十分である。また、加えるせん断力および混練時間は、各材料が十分且つ均一に混練される条件であれば十分である。更に、混練工程では、バインダーの繊維化促進のため、液体潤滑剤を加えてもよい。

【0022】 混練工程で得られた混練物(一次混練物)は、乾燥させた後、例えば、図3に示すロールプレス装置で成形し、粉砕、分級することにより、嵩密度の大きい改質原料に改質される(改質工程)。

【0023】 改質工程で得られた改質原料は、例えば、<u>図3</u>に示すロールプレス装置により、所定の厚さ(例えば、0.3mm)のシート状成形体に成形される(シート成形工程)。このとき、上記シート状成形体は、微細繊維状となったフッ素樹脂同士が部分的に結着されることにより、より強度が増し、より強固に炭素微粉を固定することができる。

【0024】シート成形工程で得られたシート状成形体は、そのままでも分極性電極として使用することができるが、より精度よく厚さを制御する場合や、密度の更なる向上が必要な場合には、例えば、図4に示す圧延装置(圧延ローラー)で所定の厚さ(例えば、0.2mm)になるまで圧延されることにより、キャパシタ用分極性電極用シートとなる。最後に、このシートを所望の大きさに裁断することにより、目的とするキャパシタ用分極性電極を得ることができる。 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られ るものではない。

(実施例)活性炭(比表面積1450 $cm^2/g$ 、タップ密度 $0.5g/cm^3$ )100重量部に対してカーボ

"ンブラック15重量部、及びフッ素樹脂10重量部、及び活性炭とカーボンブラックの総重量に対して100重量部の純水を加え、ミキサーを用いて混合することで混和物を得た。この混和物を二一 ダーを用いて圧力1kg/cm²、温度100℃で30分間混練を行った。この混練物を120℃で12時間乾燥させた後でミキサーにより粒径2mm以下になるように粉砕し粉砕粒Aを得た。この粉砕粒をギャップが300 $\mu$ mに調整された並行ロール間に供給した。この時用いた並行ロールは、ロール径 $\phi$ 200mm、成形圧力200kg/cm、温度150℃、成形時の回転数2. Orpmであった。得られたシート状成形体の密度は、0. 65g/cm³であった。このシート状成形体の一部をミキサーにより、粒径が2mm以下となるように粉砕し粉砕粒Bを得た。分砕粒A70重量%に対して分砕粒Bを30重量%混合した原料バッチを、ギャップが200 $\mu$ mに調整された並行ロール間に供給した。この時用いた並行ロールは、ロール径 $\phi$ 200mm、成形圧力200kg/cm、温度150℃、成形時の回転数2. Orpmであった。得られたシート状成形体の平均厚みは約200 $\mu$ mであった。その後圧延により平均厚みが約150 $\mu$ mになるように調整したシート状成形体の密度を測定したところ、0. 74g/cm³であった。

[0026]

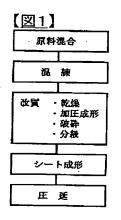
【発明の効果】以上説明した通り、本発明のキャパシタ用分極性電極の製造方法によれば、分極性電極中における炭素微粉の密度を向上させることができるため、キャパシタの高容量化に寄与することができる。

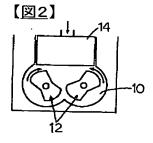
## 【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明のキャパシタ用分極性電極の製造方法の一例を示すフローチャートである。
- 【図2】本発明で用いた混練装置(加圧ニーダー)を示す説明図である。
- 【図3】本発明で用いたロールプレス装置を示す説明図である。
- 【図4】本発明で用いた圧延装置(圧延ローラー)を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

1…混合物、2…混練物、3…原料、4…シート状成形体、5…分極性電極用シート、10…混練槽、12…ローター、14…混練蓋、20, 22…シート成形用ロール、30, 32…圧延用ロール。





【図3】

